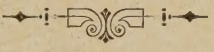
ÜBER DAS

ELEKTRISCHE LEITUNGSVERMÖGEN

VON

DOPPELSALZEN.



INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

EMIL KLEIN

AUS

WÜRZBURG.

WÜRZBURG

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1885.

1. Einleitung.

Während über das elektrische Leitungsvermögen der Lösungen von Säuren und einfachen Salzen eine grosse Reihe von exakten Untersuchungen vorliegt, ist dagegen die Literatur über die Leitungsfähigkeit von Gemischen und Doppelsalzen noch immer sehr lückenhaft. Der Grund davon mag sowohl darin liegen, dass ja erst seit ungefähr zehn Jahren das Studium dieses Gegenstandes intensiv und methodisch betrieben wurde, als auch besonders darin, dass es unumgänglich notwendig war, erst das Verhalten der einfachen Salze von der verschiedensten chemischen Zusammensetzung genau kennen zu lernen, ehe man mit Nutzen an das Studium complicirterer Verhältnisse, wie sie Gemische und Doppelsalze bieten, herangehen konnte.

So wird es wohl gekommen sein, dass bis jetzt nur vereinzelte Angaben in der Literatur zu finden sind. Dahin gehören die Versuche von *Paalzow*[1]) und *Bouchotte*[2]) über die Mischungen von $ZnSO_4$ und $CuSO_4$, von *Kohl-*

[1]) Pogg. Ann. 136. p. 494. 1869.
[2]) Compt. rend. 62. p. 955. 1864.

rausch[1]) und *Svenson*[2]) über die Alaune, von *Grotrian*[3]) über das Doppelsalz K_2CdJ_4, von *Bender*[4]) über die Mischungen von NaCl und KCl, und zuletzt in jüngster Zeit von *Arrhenius*[5]) ein einziger Versuch, woraus freilich die weitgehendsten theoretischen Folgerungen gezogen wurden.

In vorliegender Arbeit nun, die auf Anregung des Herrn Professors Dr. *Kohlrausch* unternommen wurde, soll das Leitungsvermögen von einigen noch nicht behandelten Doppelsalzen untersucht werden, um vom Standpunkte der elektrischen Leitungsfähigkeit aus einen Schluss auf die Dissociationsverhältnisse dieser gelösten Salze zu ziehen.

Obwohl praktisch weniger notwendig, ist es doch theoretisch interessant, die Verhältnisse von einem neuen Gesichtspunkte aus zu beleuchten. Es soll nun das Leitungsvermögen der Doppelsalze verglichen werden mit dem ihrer beiden Componenten; ferner in gleicher Weise das Leitungsvermögen von Gemischen, die auf einander chemisch nicht einwirken, mit dem der einzelnen Salze.

Die Arbeit zerfällt daher naturgemäss in zwei Teile, das elektrische Leitungsvermögen von Gemischen und das von Doppelsalzen.

---

[1]) Wied. Ann. VI. p. 1. 1879.

[2]) Wied. Ann. Beibltt. 2 p. 46. 1878.

[3]) Wied. Ann. 18. p. 177. 1883.

[4]) Wied. Ann. 22. p. 179. 1884.

[5]) Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes Bihang till k. Svenska. Vet. Akad. Handl. Band 8. No. 13. 1884.

2. Ansichten über die Constitution von Doppelsalzen in Lösung.

Die Ansichten der meisten Forscher stimmen so ziemlich darin überein, dass die Doppelsalze in Lösung dissociirt seien. Doch sind die Beweise sämmtlich nicht der Art, dass dies als unumstössliche Tatsache feststehe, sondern nur als wohlbegründete Vermutung. Zu quantitativen Messungen sind sie aber gar nicht geeignet.

So findet z. B. *Kremers*[1]), dass beim Vermischen verschiedener wässeriger Lösungen immer eine Volumänderung und zwar meistens Contraktion stattfindet. Diese Contraktion ist dann ein Minimum, wenn in beiden Lösungen gleichviel Atome vorhanden sind, und sich die Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht zersetzen. Mischt man nun äquivalente Mengen von Salzen, die sich bei der Krystallisation zu Doppelsalzen vereinigen, so haben die beiden ursprünglichen Volumina der Lösungen vor dem Mischen fast genau dasselbe Volumen wie nachher. Daraus zieht dann *Kremers* den Schluss, dass die Verbindung der beiden einzelnen Salze zu dem Doppelsalz nicht in der Lösung, sondern erst im Augenblicke der Krystallisation vor sich geht, und dass umgekehrt das Doppelsalz durch Wasser zersetzt wird.

Zu ähnlichen Resultaten gelangen *Favre* und *Valson*[2]) in ihren Untersuchungen über die „Wärmeentwicklung und Volumänderung von Salzen in Wasser." Sie finden, dass die Gesammtwärmeentwicklung beim Auflösen zweier zusammenkrystallisirender Salze gleich ist der Summe der Wärmeentwicklungen der einzelnen Salze. Die Doppel-

---

[1]) Pogg. Ann. 98. p. 58. 1856.

[2]) Compt. rend. LXXVII. p. 577. 1873.

salze aber binden eine viel grössere Wärme als die Summe der durch die beiden einzelnen Salze gebundenen Wärme. So bindet z. B.

K_2SO_4	6340 cal.
$CuSO_4 + 5H_2O$	2432 „
Summa	8772 cal.

Dagegen verbraucht das Doppelsalz $CuSO_4 + K_2SO_4 + 7H_2O$ 14360 cal. also um 5588 cal. mehr. Es ist daher wohl der Schluss berechtigt, dass diese 5588 cal. zur Lösung der chemischen Verbindung des Doppelsalzes verwendet worden sind.

Allein ob eine vollständige Dissociation stattgefunden hat, lässt sich durchaus nicht behaupten, indem die Wärmemenge ebenso zu Verwandlung des Krystallwassers in Lösungswasser, wie zur teilweisen Dissociation verbraucht worden sein kann.

Aus dem Umstande, dass die Gefrierpunkts-Erniedrigung, welche 100 gr Wasser durch ein Molekül Doppelsalz erhalten, gleich ist der Summe der Erniedrigungen durch die verschiedenen Moleküle der constituirenden Salze, schliesst *F. M. Raoult*[1]), dass die Doppelsalze dissociirt seien, Doppelsalze von der Form $K_2SO_4 + MgSO_4$, $2KCl + MgCl_2$, $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$ sollen es vollständig sein.

Aber abgesehen davon, dass die sog. Identität der Erniedrigung Unterschiede bis zu 3% ergibt, so ist dies ebenso wie früher nur ein mehr oder minder grosser Wahrscheinlichkeitsbeweis. Ferner hätte der Gehalt an Salz variirt werden sollen.

---

[1]) Die Wirkung des Wassers auf Sulfate. C. R. 99. p. 914—915. 1884.

Rüdorf[1]) zeigt in seiner Arbeit „Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen", dass bei der concentrirteren Lösung eines Doppelsalzes z. B. $K_2SO_4 + CuSO_4$ oder $ClNH_4 + CuCl_2$ das eine Salz verdrängt wird, wenn man von dem andern zusetzt. *Rüdorf* glaubt daher, dass in der Lösung keine Doppelsalze vorhanden sind. Zur Deutung dieser Erscheinung braucht man aber nicht eine totale Zersetzung des Doppelsalzes anzunehmen, da eine blos teilweise Zersetzung die nämlichen Verhältnisse bewirken dürfte. Dadurch erklärt sich auch vollkommen der Umstand, dass aus einer Alaunlösung mehr K_2SO_4 diffundirt als $Al_2(SO_4)_3$, ohne dass man wie *Mousson*[2]) in seinem Lehrbuch anzunehmen braucht, chemische Verbindungen würden durch Diffusion gelöst.

Ingenhoes[3]) hat mittelst des Graham'schen Dialysators Untersuchungen angestellt über das Bariumacetonitrat, das Calciumacetochlorür und Bariumformionitrat. Er findet, dass die Diffusion dieser Doppelsalze in Wasser in verdünnten Lösungen vollständig so stattfindet wie die getrennter Salze. Er glaubt daher, dass diese Salze in verdünnten Lösungen disociirt sind. Erst bei concentrirteren Lösungen hat er Doppelsalzbildungen constatiren können.

Hittorf[4]) gibt viele Beispiele von Doppelsalzen und beweist deren immer mehr fortschreitende Zersetzung in die beiden einfachen Salze, wenn das Lösungswasser vermehrt wird. So besonders das $J_2Cd + 2JK$.

---

[1]) Pogg. Ann. 148. p. 556. 1873.

[2]) *Mousson:* Die Physik § 321.

[3]) Ueber das Bestehen von Doppelsalzen in Lösung. Chem. Ber. 12. p. 1678—84. 1879.

[4]) Ueber die Wanderung der Jonen. Pogg. Ann. 106. p. 525. 1859.

Aus all diesen Ausführungen geht hervor, dass im Allgemeinen eine Dissociation der Doppelsalze in Lösung immer eintritt, und dass man sich nur zwischen partieller oder totaler Zersetzung zu entscheiden hat. Und zur Untersuchung dieser Frage dürfte die Kenntniss des elektrischen Leitungsvermögens dienlicher sein als die vorher angegebenen Gesichtspunkte.

3. Widerstandsbestimmung.

Zur Widerstandsbestimmung wurde die *Kirchhoff-Wheatstone*'sche Methode angewandt in der von *Kohlrausch* ausgeführten praktischen Form der Brückenwalze. Der Brückendraht wurde auf das Genaueste calibrirt. Er erwies sich aber als sehr gut, so dass die grösste Correktion etwa 0,1% der Drahtlänge betrug. Zur Widerstandsmessung wurde ein Vergleichswiderstand von 100 S. E. genommen, der vorher bei 20° C. genau bestimmt worden war. Die übrigen Widerstandsrollen wurden nicht benützt. Denn einerseits war der Widerstand 10 S. E. für die zu vergleichenden Widerstände zu klein, so dass das Contaktröllchen sich gar zu sehr am Ende des Drahtes befunden und die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt hätte, andererseits trat beim Einschalten des Widerstandes von 1000 S. E. meistens ein so schlechtes Minimum ein, dass man von einer Messung absehen musste. Der bei der Abgleichung des gegebenen Widerstandes gemachte Fehler beträgt sicher nicht mehr als 0,1%.

Statt des Dynamometers diente ein Telephon. Das Minimum war durchweg ein gutes, so dass in seltenen Fällen die zweifelhafte Einstellung $^3/_{10}$ Teilstrich betrug. In allen Fällen wurden die Einstellungen mehrmals von beiden Seiten her gemacht und das Mittel daraus als

wahre Einstellung angesehen. Als Stromunterbrecher diente ein Inductionsapparat, der von zwei Daniell'schen Elementen getrieben wurde.

Die Lösungen selbst wurden in zwei verschiedenen Glasgefässen der Untersuchung unterworfen. Das grössere Gefäss, bei welchem die Platinelektroden herausgenommen werden konnten, und das der Luft zugänglich war, wurde für solche Lösungen benutzt, die nicht durch Luft verdorben werden konnten. Seine Quecksilbercapacität war 86950.10^{-8} Das kleinere Gefäss mit eingeschmolzenen Elektroden konnte durch Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden. In demselben wurde $FeSO_4$ mit seinen Doppelsalzen und Gemischen untersucht, weil eine Oxydation durch die Luft zu befürchten war. Seine Quecksilbercapacität war 120650.10^{-8}. Zur Bestimmung der Capacität wurde Anfangs gesättigte Chlornatriumlösung und $MgSO_4$-Lösung von $17{,}3\%$ verwendet, und aus diesen beiden Bestimmungen das Mittel genommen. Dabei fiel auf, dass die Capacität, durch die $MgSO_4$-Lösung bestimmt, immer um $^3/_4$ bis 1% kleiner ausfiel als durch gesättigte Chlornatriumlösung, so oft auch die Bestimmungen wiederholt wurden sowohl mit den alten als mit neu bereiteten Lösungen. Es bestand daher gegründete Vermuthung, dass das Maximalleitungsvermögen für $MgSO_4$ bei 18^0 etwas grösser als der durch Interpolation gefundene Wert 456 sei. Desshalb wurden in der Nähe des Maximums mehr Lösungen von $MgSO_4$ untersucht, als für unsere Zwecke notwendig waren, wobei sich die Wahrheit unserer Vermuthung herausstellte. Die oben angegebenen Werte für Capacität beziehen sich auf NaCl-Lösung.

Zur Erhaltung einer möglichst constanten Temperatur wurden die Glasgefässe in ein Wasserbad gesetzt, dessen

Wände durch dicke Filzbekleidung vor allzuschneller Wärmeabgabe geschützt waren. Die schwierigeren Widerstandsbestimmungen über Zimmertemperatur bei 26° C. wurden in der Art ausgeführt, dass zuerst das Wasserbad auf 29° bis 30° C. erhitzt wurde. Dann wurde die Flamme so weit reducirt, dass ein äusserst langsames Sinken der Temperatur bis auf 26° C. stattfand.

Man konnte den Vorgang mit dem Telephon genau verfolgen. Während Anfangs das Thermometer im Wasserbade fiel, stieg noch die Temperatur in der Lösung, um erst später in gleicher Weise wie die Temperatur des Wasserbades zu sinken. Bei 26° wurde die Temperatur möglichst constant erhalten und auch vor Allem darauf gesehen, ob der geringsten Erwärmung oder Abkühlung des Wasserbades ein adäquates Verhalten der Lösung entsprach. Erst dann wurden die Thermometerablesungen begonnen. Das hiezu dienende Thermometer war in Zehntel-Grade geteilt und mit einem Normalthermometer mehrmals verglichen. Man konnte noch so ziemlich 0,03° C. schätzen.

4. Fehlergrenzen der Widerstandsmessung.

Bei jeder Messung muss man sich vorher orientiren, wie weit der Fehler derselben im höchsten Falle etwa gehen kann. Es sollen daher die Umstände, die grösseren Einfluss auf die Messung üben, besprochen werden. Bei dem guten Minimum, das jedesmal erhalten wurde, und der sorgfältigen Calibrirung des Brückendrahtes dürfte wohl ein Fehler von 0,3 Teilstrich die obere Grenze sein. Dieser Einstellungsfehler beeinflusst das Resultat verschieden je nach der Stellung des Contaktröllchens. Im günstigsten Falle, wenn das Röllchen gerade in der

Mitte sich befindet, ändert sich das Resultat um 0,1%, im schlimmsten aber bei den grössten Widerständen, die wir zu messen hatten, um 0,3%. Dann spielt noch herein der Fehler herrührend von der Temperatur. Wenn auch grosse Sorgfalt darauf verwendet und die Temperatur bis auf 0,03° C. abgeschätzt wurde, so dürfte die wahre Temperatur der Lösung vielleicht doch noch manchmal um 0,1° C. verschieden gewesen sein. Dies beeinflusst das Resultat abermals um 0,2%, so dass der Fehler zwischen 0,3 und 0,5% schwankt.

Ein ebenso grosser Fehler kann durch die Capacitätsmessung hereinkommen. Allein dieser letztere Fehler beeinflusst zwar die absoluten Angaben des Leitungsvermögens, aber nicht die Vergleichung der Doppelsalze und Gemische mit ihren Componenten, da zur Bestimmung ihres Widerstands immer dasselbe Glasgefäss benützt wurde.

5. Die Lösungen.

Die Salze, die zu den einzelnen Lösungen verwendet wurden waren sämmtlich in bester Qualität aus der chemischen Fabrik von *Trommsdorff* in Erfurt bezogen. Sie wurden auf ihre chemische Reinheit geprüft und erwiesen sich grösstenteils von den gewöhnlich vorkommenden Unreinigkeiten frei. Das $FeSO_4$ wurde durch Rhodankalium auf Eisenoxyd geprüft, und die schwachblassrote Färbung zeigte auch das Vorhandensein desselben an. Doch war die Menge des darin enthaltenen Eisenoxydes jedenfalls eine sehr geringe, und es hätte auch, wie wir später zeigen werden, eine viel bedeutendere Verunreinigung keinen merklichen Einfluss auf das Leitungsvermögen gehabt.

Grösser war die Verunreinigung des $MnSO_4$ mit $FeSO_4$. Die Menge des $FeSO_4$ in dem Mangansulfat wurde durch Chamaleonlösung massanalytisch bestimmt und zu 0,06% gefunden. Aber auch dies dürfte von keinem grossen Einfluss gewesen sein, da das Leitungsvermögen von $MnSO_4$ und $FeSO_4$ nicht viel verschieden ist.

Zur Untersuchung kamen die Salze $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, Na_2SO_4, KCl und NaCl mit ihren Doppelsalzen und Gemischen, so dass von 88 verschiedenen Lösungen die Leitungsfähigkeit bestimmt wurde. Die Lösungen wurden nach der Anzahl der im Liter befindlichen Moleküle und nicht nach den bequemer zu bereitenden Gewichtsprocenten angeordnet, und es wurden immer abgerundete Molekülzahlen zu erreichen gesucht. Denn erst seit der consequenten Durchführung der Anordnung nach Molekülzahlen durch Prof. *Kohlrausch* ist es gelungen, die mannigfachen und verwickelten Erscheinungen der elektrischen Leitungsfähigkeit zu sichten und ihre gemeinsamen Merkmale aufzufinden. Ferner hätte aber auch die Umrechnung und Interpolation auf abgerundete Molekülzahlen zu ziemlichen Rechnungen Veranlassung gegeben. Die schliesslich resultirenden Leitungsfähigkeiten für abgerundete Molekülzahlen wären sicher bis zu 1% ungenauer ausgefallen, als bei direkter Bestimmung.

Es hätte sich daher die Vergleichung der Doppelsalze mit ihren Componenten auf drei verschiedene Interpolationen stützen müssen und so Irrthümer erregen können, die das Resultat leicht merklich beeinflusst hätten.

Unter Molekülzahl verstehen wir wie Prof. *Kohlrausch* bei den einfachen Salzen die Anzahl Gramme von gelöstem Salz in einem Liter Flüssigkeit bei 18° C. dividirt

durch das Molekulargewicht des Salzes. Dieses elektrochemische Molekulargewicht ist gleich dem bekannten chemischen dividirt durch 1, 2, 3 . . . je nach der Anzahl der gelösten Affinitäten. Etwas anders soll die Molekülzahl für Doppelsalze und Gemische definirt werden aus später darzulegenden Gründen. Es sollen nämlich da die Molekülzahlen nicht auf einen, sondern auf zwei Liter Flüssigkeit bezogen werden. Mischt man also zwei Flüssigkeiten mit den Molekülzahlen m, so soll das entstehende Gemisch auch die Molekülzahl m haben, selbst wenn sich dann je zwei Moleküle zu einem Doppelmolekül vereinigen würden.

Die Molekülzahl wird definirt durch den Ausdruck

$$m = \frac{ps}{A} . 1000$$

wobei p das in einem Gewichtsteile der Lösung enthaltene Gewicht des Elektrolyten, s das specifische Gewicht der Lösung bei 18^0 C. und A das oben definirte elektrochemische Molekulargewicht bedeutet.

Wäre nun p eine einfache Funktion von s, so könnte man auf leichte Weise p oder s berechnen und hätte so die Molekülzahlen auf Gewichtsprocente zurückgeführt. Hat man Tabellen für p und s, so lässt sich dies leicht ausführen. Da man hat ps = const. so kann man durch Probieren einen Procentgehalt p′ mit dazugehörigem s′ finden, der die Gleichung nahezu erfüllt. Indem nun kleine Aenderungen von p proportional denen von s sind, so hat man $(p' + x)(s' + ax) = \text{const.}$, wo $a = \frac{ds}{dp}$ für geringe Veränderungen jedesmal bekannt ist. Hieraus lässt sich x und das gesuchte $p = p' + x$ berechnen.

Auf diese Weise wurde über die Hälfte der Lösungen hergestellt, ihr specifisches Gewicht durch einen Glas-

körper aufs Genaueste bestimmt und hiernach noch etwaige kleine Correktionen ausgeführt. Bei der Bestimmung des spec. Gewichtes wurde möglichst die Temperatur von 18° C. eingehalten, widrigenfalls darauf corrigirt. Zu dem Zwecke wurde das specifische Gewicht in der dichtesten Lösung auch bei höherer Temperatur beobachtet und daraus der Ausdehnungscoefficient auch der verdünnteren Lösungen berechnet.

Die Richtigkeit der so bestimmten Molekülzahlen hängt ganz von der Richtigkeit der specifischen Gewichtstabellen ab. In unserem Falle wurden immer die Tabellen von *Gerlach* benützt, die sich durch ihre Exaktheit auszeichnen. Auch bei den Eisenvitriollösungen wurden sie angewendet, obwohl hier die Angaben *Gerlach's* von denen *Schiff's* ziemlich differiren.

Ein zweites Verfahren zur Herstellung abgerundeter Molekülzahlen bestand in der Verwendung einer ihrem Volum bei 18° C. nach genau bestimmten Messflasche. Dieses Verfahren wurde hauptsächlich bei den Salzen benützt, die zur Herstellung der Gemische dienten, und bei den Lösungen von Nickelsulfat, für die keine specifische Gewichtstabelle existirt. Dieses Verfahren ist ebenso einfach wie genau und, weil direkt, dem ersteren bedeutend vorzuziehen. Da unsere Messflasche in Folge ihres langen dünnen Halses sehr genaue Ablesungen gestattete, so diente sie zugleich als Pyknometer zur Bestimmung des spec. Gewichts, wobei die vierte Dezimale höchstens ein bis zwei Einheiten unsicher wird.

Die Gemische selbst wurden hergestellt entweder durch Abwägen gleicher Volumina, deren Gewicht aus der Dichtigkeit berechnet war, oder durch Abmessen mittelst einer geaichten Pipette. Ebenso verhielt es sich mit den Doppelsalzen, wobei von der selbstverständlichen

Annahme ausgegangen wurde, dass eine Lösung des Doppelsalzes identisch sei mit der durch Auflösen der beiden einfachen Salze erhaltenen Lösung.

I. Leitungsfähigkeit der einzelnen Salze.

6. Einrichtung der Tabellen.

In den folgenden Tabellen ist die Leitungsfähigkeit der untersuchten einfachen Salze bei 18^0 und 26^0 C. angegeben. Die erste Columne enthält unter m die Molekülzahl d. h. die Zahl der aufgelösten elektrochemischen Moleküle im Liter. Die zweite unter s_{18} das specifische Gewicht bei 18^0 C. Die zwei folgenden unter k die Leitungsfähigkeiten und die letzte unter $\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$ den mittleren Temperaturcoefficienten bei 22^0 C. ausgedrückt in Teilen des Leitungsvermögens bei 18^0 C. Derselbe wurde daher nach der Formel

$$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}} = \frac{k_{26} - k_{18}}{8 k_{18}}$$

berechnet.

$\frac{1}{2}$ $MgSO_4$

m	s_{18}	$10^8 k_{18}$	$10^8 k_{26}$	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$
0,5	1,0285	165,0	195,1	0,0229
1	1,0574	270,7	320,7	0,0232
1,5	1,0851	348,5	413,6	0,0234
2	1,1125	403,5	479,8	0,0237
2,5	1,1395	437,8	524,3	0,0247
3,423 = 17,3%	1,187	461,7		
4,108	1,222	452,5		

$^1/_2$ $MnSO_4$

m	s_{18}	$10^8 k_{18}$	$10^8 k_{26}$	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$
0,689	1,0456	178,4	209,8	0,0221
1,476	1,0982	294,9	345,5	0,0216
2,034	1,1343	348,8	409,6	0,0216
3,231	1,2108	405,6	477,1	0,0223
4,257	1,2756	398,4	475,3	0,0242
5,321	1,3400	359,0	436,8	0,0265
6,639	1,4187	280,9	347,1	0,0294

$^1/_2$ $(NH_4)_2SO_4$

0,5	1,0184	354,0	416,1	0,0218
1	1,0360	637,9	744,6	0,0209
1,5	1,0523	881,8	1027,2	0,0206
2	1,0702	1125,1	1306,8	0,0202
2,5	1,0856	1325,6	1535,4	0,0198
3 *)	1,1031	1527,2	1765,6	0,0195

$^1/_2$ $FeSO_4$

0,5	1,0344	144,6	169,9	0,0218
1	1,0692	241,6	283,6	0,0218
2	1,1375	365,3	430,5	0,0223
3 **)	1,2018	431,6	511,6	0,0231
3,56	1,2359	440,8	526,3	0,0243

KCl

0,5	1,0221	480,5	560,0	0,0210
1	1,0452	916,9	1061,6	0,0195
2	1,0889	1748,5	2010,2	0,0188

*) bei 40° C. k = 2180,5.

**) „ „ „ k = 651,8.

$^1/_2$ Na_2SO_4

m	s_{18}	$10^8 k_{18}$	$10^8 k_{26}$	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$
0,5	1,0302	279,5	333,5	0.0241
1	1,0602	476,6	569,0	0,0242
2	1,1179	750,2	900,1	0,0250
		NaCl		
0,5	1,0195	379,3	446,2	0,0228
1	1,0392	698,3	821,4	0,0220
		$^1/_2$ K_2SO_4		
0,5	1,0330	366,5	432,0	0,0219
1	1,0662	672,8	784,8	0,0207
		$^1/_2$ $NiSO_4$		
0,5	1,0379	143,3	169,8	0,0231
1	1,0759	237,5	280,7	0,0227
2	1,1503	360,9	430,5	0,0241
3	1,2219	423,2	507,2	0,0250

7. Diskussion.

Von den hier aufgeführten Salzen sind $MgSO_4$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, NaCl und KCl früher schon von *Kohlrausch*[1]) ausgedehnt untersucht worden, so dass sie nicht mehr näher besprochen werden sollen. Ihr Leitungsvermögen und ihre Temperaturcoefficienten stimmen im Allgemeinen mit den von *Kohlrausch* gefundenen Resultaten befriedigend überein. Die hier angegebenen Zahlen sind das arithmetische Mittel aus den gefundenen Leitungsfähigkeiten von Lösungen, die zu verschiedenen

[1]) Das elektr. Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen etc. Wied. Ann. VI. 148. 1879.

Zeiten bald durch Wägung, bald durch Messung hergestellt und untersucht wurden. Uebrigens stimmen die Lösungen, die mit der Messflasche hergestellt wurden, besser mit den früher gefundenen Resultaten überein. Es dürfte dies ein Zeichen dafür sein, dass diese Methode der Herstellung der Berechnung aus den specifischen Gewichtstabellen vorzuziehen ist.

Die Lösungen von $MgSO_4$ wurden zur Eruirung des Maximums in dessen Nähe etwas weiter untersucht. Es ergab sich für die bestleitende Lösung von 17,3% das Leitungsvermögen 461,7, statt des von *Kohlrausch* aus seinen Beobachtungen interpolirten 456. Zu bemerken ist dabei noch, dass *Tollinger*[1]) in seiner „Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten mit constanten Strom" für das Leitungsvermögen von $MgSO_4$ Lösung 17% den nahezu gleichen Wert 461 findet.

8. Eisensulfat, Mangansulfat, Nickelsulfat.

Das Leitungsvermögen dieser drei Salze wurde, abgesehen von vereinzelten Fällen, noch nicht in vollständiger Weise untersucht. Der Gang ihres Leitungsvermögens entspricht ganz genau den allgemeinen Gesetzen, die über die Leitungsfähigkeit aufgestellt worden sind. Ihr graphischer Ausdruck ist eine verzögert ansteigende Curve parabolischer Art, während die Curven der dazu gehörigen Temperaturcoefficienten das umgekehrte Verhalten zeigen und das „verzerrte Spiegelbild"[2]) der Curven des Leitungsvermögens bilden.

---

[1]) Wied. Ann. I. p. 514. 1877.

[2]) *Kohlrausch:* Das elektr. Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen etc. Wied. Ann. VI. p. 196. 1879.

Diese drei Salze haben schon in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit. Sie haben fast gleiches Molekulargewicht, dieselbe chemische Constitution, können isomorph mit gleich viel Krystallwasser krystallisiren, wovon ein Molekul Constitutionswasser ist. Sämmtliche Verbindungen des Fe, Mn und Ni haben gleiche Zusammensetzung, ebenso ihre Doppelsalze. Kein Wunder daher, wenn auch ihr elektrisches Leitungsvermögen[1]) nahezu identisch ist. Eisen- und Nickelsulfat und ohne Zweifel auch das chemisch sich hier eng anschliessende Kobaltsulfat haben fast genau identisches Leitungsvermögen. Die Leitungsfähigkeit des $MnSO_4$ ist überall etwas aber nicht viel kleiner. Alle aber gehören zu den ziemlich schlecht leitenden Salzen und bilden mit $MgSO_4$, $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ eine eng zusammengehörige Gruppe.

Dank seiner grossen Löslichkeit hat das $MnSO_4$[2]) ein Maximum, ebenso wie das $MgSO_4$ und $ZnSO_4$. Die zwei Sulfate des Eisens und Nickels sind zwar nicht so weit löslich, um ein unzweifelhaftes Maximum zu ergeben, doch möchte schon aus dem ganzen Habitus der Curven und aus der Analogie mit den andern Salzen hervorgehen, dass der oberen Grenze der Concentration auch ein gleiches Verhalten des Leitungsvermögens entspricht.

Auf die Lösungen von Eisenoxydulsulfat wurde besondere Sorgfalt gelegt, um die Oxydation möglichst zu vermeiden. Die Lösungen wurden daher immer frisch hergestellt und sogleich untersucht. Dann wurden sofort

---

[1]) *Kohlrausch:* Ibidem p. 187 für die Haloide der Alkalien.

[2]) Die Lösungen von $MnSO_4$ wurden deshalb nicht in abgerundeten Molekülzahlen hergestellt, weil man bei der merklichen Gleichheit des Leitungsvermögens mit $MgSO_4$ und $NiSO_4$ bei Bildung der Doppelsalze nichts Neues erwarten konnte. Es wurden daher auch keine Doppelsalze hergestellt.

die Gemische gemacht und ebenfalls untersucht. Die Lösungen wurden selbstverständlich in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Um nun zu untersuchen, wie gross der Einfluss der Oxydation ist, wurde ein Stöpselglas, gefüllt mit $FeSO_4$ Lösung von $m = 3$, geöffnet 96 Stunden lang stehen lassen. Zur möglichsten Vermeidung der Verdunstung hatte das Stöpselglas einen engen Hals und stand in einem mit Wasserdampf gesättigtem Raume. Die ursprüngliche Lösung hatte das Leitungsvermögen $k = 431{,}6$. Nach viertägigem Stehen, nachdem ziemliche Oxydation eingetreten war, zeigte sich $k = 431{,}0$. Es ist also die Oxydation von keinem bedeutenden Einfluss.

Die Temperatur macht sich bei all diesen Lösungen bei hoher Concentration sehr geltend, was mit der grossen Zähigkeit dieser dicken Lösungen zusammenhängt, die sich bei höherer Temperatur verliert[1]).

9. Formeln für das Leitungsvermögen.

Da $FeSO_4$, $MnSO_4$ und $NiSO_4$ beinahe gleiches Leitungsvermögen haben, so soll nur für die Lösungen des $NiSO_4$ eine Formel für das Leitungsvermögen aufgestellt werden. Sie wurde aus den beobachteten Leitungsfähigkeiten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet. Dieselbe ist:

$$10^8 k = 339{,}24\ m - 111{,}0\ m^2 + 15{,}05\ m^3$$

---

[1]) Vergleiche *Beetz:* Ueber das elektrische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten. Pogg. Ann. CXVII. p. 1. 1862.

$^1/_2NiSO_4$

m	10^8k_{18} beobachtet	10^8k_{18} berechnet	beob. — ber.
0,5	143,3	143,8	— 0,5
1	237,5	243,3	— 5,8
2	360,9	354,5	+ 6,4
3	423,2	425,1	— 1,9

Man sieht, dass die Zahlen so ziemlich übereinstimmen; aber für die Praxis hat die Formel sicher nicht mehr Wert als die graphische Darstellung.

Will man sich blos auf verdünnte Lösungen beschränken in der Weise wie Prof. *Kohlrausch* [1]), so reichen zu diesem Zwecke zwei Glieder aus, so dass man hat

$$k = \lambda m - \lambda' m^2$$

λ heisst das molekulare Leitungsvermögen des Körpers in wässeriger Lösung. Für unsere Salze haben wir

	$10^8\lambda$	$10^8\lambda'$
$FeSO_4$	337	95
$NiSO_4$	336	102
$MnSO_4$	311	76

Die λ wurden für $FeSO_4$ und $NiSO_4$ aus den Molekülzahlen 0,5 und 1 gewonnen und können für beide Salze als gleich gelten. Zur Herleitung des molekularen Leitungsvermögens von $MnSO_4$ dienten die Leitungsfähigkeiten der zwei verdünntesten Lösungen von m = 0,689 und m = 1,476. Dasselbe ist etwas kleiner als das der zwei anderen Salze, ganz entsprechend dem Umstande, dass auch das Leitungsvermögen von $MnSO_4$ überall gegen das der Nickel- und Eisenlösungen zurückbleibt.

[1]) Das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen etc. Wied. Ann. VI. p. 152. 1879.

Freund[1]) gibt in seiner Arbeit: „Ueber einige galvanische Eigenschaften wässeriger Metallsalzlösungen" das molekulare Leitungsvermögen des $MnSO_4$ etwas höher an, nämlich auf unsere Dimensionen bezogen $^1/_2A\varkappa = 358$. Dabei ist zu bemerken, dass diese Zahl aus einer sehr viel verdünnteren Lösung berechnet wurde, woraus sich der Unterschied erklärt.

Aus dem molekularen Leitungsvermögen kann die relative Geschwindigkeit u berechnet werden. Es ist bekanntlich $\lambda = u + v$. Nehmen wir an, dass die relative Geschwindigkeit v des Anion $^1/_2SO_4$ dieselbe ist wie bei den Magnesiumsulfatlösungen nämlich $10^7v = 22$, was bei den ähnlichen chemischen und galvanischen Eigenschaften dieser Salze gewiss annähernd wahr ist, so ergibt sich

$$FeSO_4 : 10^7u = 12$$
$$NiSO_4 : 10^7u = 12$$
$$MnSO_4 : 10^7u = 9.$$

Nun ist von *Long*[2]) („Ueber das elektrische Leitungsvermögen einiger Salzlösungen") für $MnCl_2$ das molekulare Leitungsvermögen $\lambda = 763$ gefunden worden, woraus sich die Beweglichkeit des $^1/_2Mn$ zu $10^7u = 24$ berechnet.

Es geht daraus hervor, dass bei mässigen Verdünnungen die Beweglichkeit des $^1/_2Mn$ eine andere und zwar kleinere ist, wenn es aus einer Verbindung mit einer zweiwertigen Säure elektrolysirt wird, als aus der Verbindung mit einer einwertigen. Dasselbe ist bekanntlich auch bei Mg, Zn und Cu der Fall.

---

[1]) Wied. Ann. VII. p. 64. 1879.

[2]) Wied. Ann. II. p. 44. 1880.

II. Leitungsfähigkeit der Gemische.

10. Theoretisches.

Aus den in den vorigen Paragraphen aufgeführten einfachen Salzen wurden nun die Gemische hergestellt und zwar nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten. Erstens solche Gemische, bei denen eine chemische Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht eintreten kann, und auch eine sonstige chemische Verkettung nicht sehr wahrscheinlich ist. Dies ist der Fall, wenn die beiden Salze gleiche Basen oder gleiche Säuren besitzen, ausgenommen solche Gemische, die Doppelsalze bilden. Diese haben also die Zusammensetzung $AB + AB_1$ oder $AB + A_1B$.

Zweitens solche Gemische, bei denen Umsetzung vor sich gehen kann, das ist bei verschiedenen Basen und Säuren z. B. $AB + A_1B_1$. Hier können sich zwei neue Salze bilden wie AB_1 und A_1B oder aber es können nach *Berthollets* Annahme sich vier Salze in Lösung befinden. Dies schliesst aber nicht aus, dass zwei Salze besonders bevorzugt und in überwiegender Menge in Lösung vorhanden sind.

Sollen nun die elektrischen Leitungsfähigkeiten der Gemische mit denen der einfachen Salze verglichen werden, so muss eine einfache Relation vorliegen, die mit der Theorie der Elektricitätsleitung in Elekrolyten nicht im Widerspruche steht und mittelst welcher dann die Prüfung ausgeführt werden kann. Eine solche Relation ergibt sich in zweierlei Weise.

Man untersucht die Leitungsfähigkeit der Lösung für den Fall, dass in einem bestimmten Volumen das eine

oder das andere Salz gelöst ist; hierauf für den Fall, dass beide zugleich darin gelöst sind, und sieht nach, ob das Leitungsvermögen die Summe der einzelnen Leitungsfähigkeiten ist. Oder aber man giesst die zwei Lösungen der zu vergleichenden Salze zusammen und untersucht, ob das Leitungsvermögen des Gemisches das arithmetische Mittel aus den beiden Leitungsfähigkeiten der einzelnen Salze ist. Diese beiden Methoden sind nicht identisch, ihre Berechtigung aber und den Vorzug der letzteren vor der ersteren möchte ich in Folgendem kurz darlegen.

Die elektrische Leitung in Flüssigkeiten ist kein einfacher Vorgang, sondern abhängig von den verschiedensten Faktoren, von der Molekülzahl, der Geschwindigkeit der einzelnen Teilmoleküle, von der Zähigkeit und den Reibungswiderständen an den Salzmolekülen und den Molekülen des Lösungsmittels, endlich von der chemischen Constitution der Lösung. Diese sehr verwickelten Verhältnisse lassen sich aber doch etwas sichten und lichtvoller gestalten.

Bekanntlich lässt sich das Leitungsvermögen definiren als diejenige Stromstärke, die die elektromotorische Kraft Eins in einem Leiter von der Länge und dem Querschnitt Eins erzeugt. Stromstärke ist aber auch diejenige Elektricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters fliesst. Da nun in Elektrolyten die Elektricität durch die einzelnen Salzmoleküle übergeführt wird, so ist die Menge der durch den Querschnitt gegangenen Elektricität proportional der Molekülzahl, die durch den Querschnitt gewandert ist. Diese ist wiederum proportional der Anzahl m der in Lösung befindlichen Moleküle und der Geschwindigkeit, mit der sie durch den Querschnitt wandern. Diese Geschwindig-

keit ist aber die Summe der Teilgeschwindigkeiten der Molekülreste; daraus ergibt sich die bekannte Beziehung

$$k = (u + v)\, m$$

k ist also proportional der Molekülzahl und der Geschwindigkeit $u + v$; diese letztere ist aber wieder veränderlich mit dem Lösungsmittel, dem Concentrationsgrad u. a. m.

Hat man nun sehr verdünnte Lösungen, in welchem Falle $ú + v = \lambda$ dem molekularen Leitungsvermögen ist, so ist der störende Einfluss der einzelnen Salzmoleküle auf die Bewegung derselben unbedeutend und nur der Reibungswiderstand des Lösungsmittels in Betracht zu ziehen. Fügt man nun zu der sehr verdünnten Lösung eines Salzes ein anderes Salz, das in Lösung für sich allein das Leitungsvermögen $k_1 = (u_1 + v_1)\, m_1$ haben würde, so werden die Salze einander nicht stören, wenn sie auf einander chemisch nicht einwirken. Da das Lösungsmittel immer noch in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so werden unter diesen Verhältnissen die Moleküle des einen Salzes so gut den Querschnitt passieren können, als wenn das andere nicht vorhanden wäre. Das Leitungsvermögen des Gemisches wird dann sein $k' = \varphi(m)\, (m + m_1)$. $\varphi(m)$ ist die Geschwindigkeit der einzelnen Moleküle und ist für die Moleküle des einen Salzes constant $u + v$, für die das andere $(u_1 + v_1)$; das Leitungsvermögen ist daher auch $k' = k + k_1$. Diesen Satz spricht *Arrhenius*[1]) mit folgenden Worten aus: „Sie deux (ou plusieurs) sels sont dissouts dans un même dissolvant non conducteur, la conductibilité de la solution est égale à la somme des conductibilités que posséderait la solution, sie une fois, l'un des sels seulement fût dissout, l'autre fois, l'autre des sels.“

[1]) Recherches sur la conductibilité galvanique des electrolytes. 1884.

Allein wenn man zu etwas höheren Concentrationsgraden übergeht, so wird dieser Satz seine Giltigkeit verlieren, weil dann in einem Volumen der Lösung viel mehr Moleküle gelöst sind, und dadurch die Concentration und mit ihr der Reibungswiderstand und die Zähigkeit geändert werden. Bringt man aber die zwei Salze in einem solchen Volumen in Lösung, dass sich die Molekülanzahl in der Volumeinheit nicht ändert, und das ist der Fall, wenn man einfach zwei Lösungen von gleicher Molekülzahl zusammengiesst, so werden im Allgemeinen die Reibungswiderstände dieselben bleiben, und das Leitungsvermögen wird das arithmetische Mittel aus denen der beiden Componenten sein können. Der Satz vom arithmetischen Mittel wird für eine doppelt so hohe Molekülzahl giltig sein, wie der von der Summe, und schliesst denselben in sich.

Es wurden daher die Gemische und Doppelsalze so hergestellt, dass in der Volumeinheit gerade so viel Moleküle waren, wie bei den Lösungen der einfachen Salze, das Doppelsalz für zwei Moleküle angesehen. Auf diese Weise ist Rechnung getragen, dass die Elektricitätsleitung unter möglichst gleichen Verhältnissen vor sich geht. Es konnten folglich auch nur solche Flüssigkeiten gemischt werden, die in der Volumeinheit gleich viel Moleküle enthielten. Andere Mischungen waren ausgeschlossen.

Dass aber auch der Satz vom arithmetischen Mittel nicht bis zur höchsten Concentration richtig sein kann, ist ebenfalls leicht einzusehen. Wenn auch die Molekülzahl in der Volumeinheit dieselbe bleibt, so bleibt es aber nicht das spez. Gewicht und die Fluidität des Gemisches. Ferner werden bei hoher Concentration die Zusammenstösse der einzelnen Jonen leichter und öfter vorkommen

können und nicht mehr ausser Acht gelassen werden dürfen. Endlich ist es wahrscheinlich, dass in concentrirteren Gemischen, ähnlich wie bei dem von *Hittorf* untersuchten Jodcadmium, sich die einzelnen Moleküle zu grösseren Gruppen zusammenballen. Wenn man nun annimmt, dass diese Molekülcomplexe elektrolytisch als ein Molekül gelten, wie dies für einige Doppelsalze und für CdJ_2 bewiesen ist, so besitzt dann die Lösung weniger elektrochemische Moleküle als sie der Concentration nach besitzen könnte, welchen noch dazu auch eine geringere Beweglichkeit in Folge ihrer Grösse zukommen dürfte. Möglicher Weise werden diese Verhältnisse auch bei allen einfachen Salzen obwalten, wodurch sich die Form der Curven für das Leitungsvermögen vollkommen erklärt.

II. Einrichtung der Tabellen.

In den folgenden Tabellen ist die Leitungefähigkeit der geprüften Gemische niedergelegt. Von den einzelnen Columnen haben die unter m, k und $\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$ dieselbe Bedeutung wie früher. Unter Mittel ist das arithmetische Mittel aus den Leitungsfähigkeiten oder Temperaturcoefficienten der einzelnen Salze zu verstehen. Dabei ist noch zu bemerken, dass natürlich immer diejenige Zahl als Leitungsvermögen des einzelnen Salzes zur Berechnung des Mittels verwendet wurde, welche sich aus derjenigen Lösung ergab, die auch zur Mischung gebraucht wurde. Unter Abweichung steht die Differenz zwischen Leitungsvermögen und arithmetischem Mittel ausgedrückt in Procenten des Mittels.

$^1/_2 K_2SO_4 + KCl$

m	$10^5 k$ bei 18° und 26° C	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	421,5 493,1	424,7 496,6	—0,8 —0,7	0,0212	0,0215
1	788,5 915,9	795,3 923,3	—0,9 —0,8	0,0202	0,0202
	$^1/_2 Na_2SO_4 + ^1/_2 K_2SO_4$				
0,5	322,0 380,7	324,2 383,4	—0,7 —0,7	0,0228	0,0230
1	570,1 673,4	575,6 678,1	—1,0 —0,7	0,0227	0,0225
	$NaCl + ^1/_2 K_2SO_4$				
0,5	369,2 435,2	374,6 442,0	—1,4 —1,5	0,0224	0,0224
1	678,1 794,9	686,4 804,0	—1,2 —1,1	0,0215	0,0214
	$KCl + ^1/_2 Na_2SO_4$				
0,5	370,9 436,9	380,0 446,7	—2,4 —2,2	0,0222	0,0225
1	677,9 794,4	697,2 815,1	—2,8 —2,6	0,0215	0,0218
2	1183,6 1389,0	1249,3 1455,1	—5,3 —4,6	0,0217	0,0219

12. Folgerungen.

Aus den vorhergehenden Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Bei zwei Salzen mit gleichen Basen oder Säuren weicht innerhalb der beobachteten Concentrationsgrade das Leitungsvermögen des Gemisches wenig vom arithmetischen Mittel ab; aber immer ist die Abweichung negativ. Man kann daher den Satz aufstellen: „Bis zu mässiger Concentration ist die Leitungsfähigkeit des Ge-

misches merklich gleich dem arithmetischen Mittel aus denen der einzelnen Salze."

Dieser Satz findet seine Bestätigung durch *Bender*[1]) in seinen „Studien über Salzlösungen." Er findet für das Gemisch KCl + NaCl für die Molekülzahl m = 0,5 und m = 1 genau das arithmetische Mittel; ja selbst bei den höheren Molekülzahlen m = 2, 3 und 4, bei denen man ja eine Depression unter das arithmetische Mittel nach den vorausgegangenen Erörterungen erwarten muss, ist die Abweichung doch nur im höchsten Fall $2^1/_2$ %, so dass man in der Praxis das Gesetz bis zu hoher Concentration ausdehnen darf.

In direktem Widerspruche mit diesem Satze stehen die Versuche von *Paalzow*[2]), der bei einem Gemisch von $ZnSO_4$ + $CuSO_4$ einen kleineren Widerstand fand, als das arithmetische Mittel der einzelnen Widerstände. Zunächst hätte dies auf das Leitungsvermögen keinen Bezug; denn der Widerstand darf gar nicht das arithmetische Mittel sein, wenn es das Leitungsvermögen sein soll, es müssten denn beide Lösungen gleiches Leitungsvermögen besitzen. Ferner hatten beide Lösungen, die gemischt wurden, nicht gleiche Molekülzahlen, was bei unseren Versuchen Voraussetzung ist. Ueberhaupt wäre es auch sonderbar, wenn zwei chemisch auf einander nicht wirkende Lösungen, die fast absolut genau gleiches Leitungsvermögen haben, gemischt bedeutend vom arithmetischen Mittel abweichen sollten.

Die anderen beiden Gemische NaCl + $^1/_2K_2SO_4$ und KCl + $^1/_2Na_2SO_4$ sind Beispiele von solchen Gemischen, die sich umsetzen können. Zunächst fällt an

---

[1]) Wied. Ann. XXII. p. 179. 1884.

[2]) Pogg. Ann. CXXXVI. p. 494. 1869.

diesen zwei Gemischen auf, dass ihr Leitungsvermögen merklich identisch ist. Man ist daher wohl berechtigt vom Standpunkte des elektrischen Leitungsvermögens aus den folgenden Schluss zu ziehen:

„Zwei Lösungen, von denen in der einen das Salzgemisch AB + A_1B_1, in der andern das Gemisch AB_1 + A_1B aufgelöst ist, sind identisch.“ Zu ganz denselben Resultaten kam auf anderem Wege *Ostwald*[1]). Aus seinen Versuchen geht hervor, dass die Reihenfolge, in der die Stoffe gemischt werden, auf die Beschaffenheit der entstehenden Lösung keinen Einfluss hat, weil man immer dasselbe Volumen erhält, ob man z. B. K_2SO_4 + $H_2N_2O_6$ oder H_2SO_4 + $K_2N_2O_6$ zur Auflösung bringt.

Ebenso *Rüdorf*[2]): „Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.“ Derselbe hat durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung untersucht, ob vom Sättigungspunkt weit entfernte Lösungen von Gemischen, die sich umsetzen können z. B. KNO_3 + NH_4Cl oder KCl + $(NH_4)NO_3$ identisch sind. Er fand, dass durch beide der Gefrierpunkt um gleichviel erniedrigt wurde.

Wenn nun auch durch diese Versuche die Identität solcher Lösungen ausser Zweifel gestellt ist, so bleibt doch noch die Frage eine offene, welche von den zwei Salzen sich in der Lösung befinden, oder ob gar alle vier möglichen Salze sich gebildet haben. Für diese letztere Annahme möchte der Umstand sprechen, dass in unseren Versuchen das arithmetische Mittel weder in dem einen noch in dem andern Falle genau zutrifft. Doch ist die Abweichung vom arithmetischen Mittel beim Gemische NaCl + $^1/_2K_2SO_4$ noch ziemlich gering, so dass man

[1]) Volumchemische Studien. Pogg. Ann. Erg. B. 8. p. 154. 1878. Sie auch *Lothar Meyer* p. 492.

[2]) Pogg. Ann. CIIL. p. 574. 1873.

annehmen darf, dass diese zwei Salze in überwiegender Menge vorhanden sind.

Das Gemisch KCl + $^1/_2Na_2SO_4$ hat aber eine tiefer greifende Zersetzung erlitten, was aus der grösseren Depression bei höherer Concentration hervorgeht. Dass aber keine vollständige Umsetzung zu NaCl + $^1/_2K_2SO_4$ eingetreten ist, leuchtet schon daraus ein, weil sonst für die Molekülzahl 2 eine weit grössere Quantität K_2SO_4 gelöst wäre, als überhaupt bei der vorhandenen Wassermenge möglich ist; und doch blieb die Lösung beim Mischen ganz klar und fand nicht die mindeste Ausscheidung von Salz statt. Man wird daher annehmen dürfen, dass bei der Mischung von zwei Salzen mit verschiedenen Basen und Säuren sich alle vier möglichen Salze bilden, in weitaus grösster Menge aber das eine Paar. Das Leitungsvermögen des Gemisches ist nicht sehr entfernt vom arithmetischen Mittel der Leitungsfähigkeiten dieses Paares. Umgekehrt kann die Untersuchung des Leitungsvermögens zur Bestimmung der zwei Salze dienen, die hauptsächlich in Lösung sind. Es wird dies Paar sein, dessen arithmetisches Mittel dem Leitungsvermögen des Gemisches am nächsten kommt.

III. Das Leitungsvermögen von Doppelsalzen.

13. Tabellarische Uebersicht.

Nachdem wir das Verhältnis der Gemische zu den einzelnen Componenten kennen gelernt haben, soll dieselbe Untersuchung für mehrere Doppelsalze durchgeführt werden. Zur Untersuchung kamen die Doppelsalze:

$MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4 + K_2SO_4$, $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4 + K_2SO_4$, $NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $NiSO_4 + K_2SO_4$ und solche Gemische, in denen sich diese Doppelsalze bilden konnten. Von der Herstellung der Doppelsalze des Mangansulfats wurde abgesehen, weil keine neue Erscheinung zu hoffen war.

In den folgenden Tabellen haben die Columnen dieselbe Bedeutung wie früher; auch gilt alles vorher Gesagte.

$MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$

m	$10^8 k$ bei 18° und 26° C	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	432,7 509,2	450,1 527,7	—3,8 —3,5	0,0221	0,0220
1,5	582,3 681,8	615,1 720,5	—5,3 —5,3	0,0214	0,0220
2	707,9 829,6	760,0 884,5	—6,8 —6,5	0,0216	0,0219
2,5	808,5 944,6	881,8 1029,9	—8,3 —8,3	0,0211	0,0222
	$3\,MgSO_4 + 1\,(NH_4)_2SO_4$				
1	347,3 409,8	360,2 424,1	—3,6 —3,1	0,0225	0,0226
1,5	456,6 540,4	481,8 567,0	—5,2 —4,7	0,0227	0,0227
1	541,7 640,3	581,8 683,6	—7,0 —6,3	0,0228	0,0228
2,5	602,2 712,9	659,8 777,4	—8,7 —8,1	0,0230	0,0235
	$MgSO_4 + K_2SO_4$				
0,5	259,2 305,7	267,0 314,5	—2,7 —2,8	0,0221	0,0224
1	450,9 529,0	472,1 554,0	—4,5 —4,5	0,0216	0,0220

1 $MgSO_4$ + 3 $(NH_4)_2SO_4$

m	$10^4 k$ bei 18° und 26° C	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	526,4 616,0	539,8 631,3	—2,5 —2,4	0,0213	0,0215
1,5	723,3 845,6	748,5 874,0	—3,4 —3,2	0,0211	0,0213
2	898,2 1047,5	938,0 1091,2	—4,2 —4,0	0,0208	0,0209
2,5	1045,5 1221,1	1103,7 1282,7	—5,2 —4,9	0,0209	0,0210

3 $MgSO_4$ + 1 K_2SO_4

0,5	210,7 247,9	215,9 254,9	—2,4 —2,7	0,0221	0,0227
1	355,8 419,4	371,5 437,3	—4,3 —4,1	0,0224	0,0225

1 $MgSO_4$ + 3 K_2SO_4

0,5	312,3 366,8	317,9 374,2	—1,8 —2,0	0,0218	0,0222
1	557,6 652,1	572,8 670,7	—2,7 —2,8	0,0212	0,0216

$FeSO_4$ + $(NH_4)_2SO_4$

0,5	242,4 285,1	249,0 292,0	—2,7 —2,3	0,0220	0,0216
1	418,8 490,0	437,9 516,3	—4,4 —4,9	0,0213	0,0212
2	678,3 794,1	738,3 860,8	—8,2 —7,7	0,0214	0,0212
3	871,7 1018,6 1279,6 bei 40° C	979,5 1138,3 1417,2	—11,0 —10,5 —9,5	0,0211	0,0213

$3\,FeSO_4 + 1\,(NH_4)_2SO_4$

m	$10^5 k$ bei 18° und 26° C	Mittel	Aqweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	192,3 225,8	196,9 230,9	—2,3 —2,2	0,0217	0,0217
1	324,7 381,3	339,7 397,5	—4,4 —4,1	0,0218	0,0213
2	508,1 597,0	552,0 645,6	—8,0 —7,5	0,0219	0,0218
3	623,2 739,2	705,9 825,1	—11,8 —10,4	0,0233	0,0222

$1\,FeSO_4 + 3\,(NH_4)_2SO_4$

0,5	296,9 348,1	301,3 353,0	—1,4 —1,4	0,0216	0,0215
1	522,3 610,8	535,9 625,2	—2,6 —2,3	0,0212	0,0210
2	880,6 1026,2	925,5 1075,8	—4,8 —4,6	0,0207	0,0207
3	1172,3 1361,7	1253,3 1452,0	—6,9 —6,2	0,0202	0,0204

$FeSO_4 + K_2SO_4$

0,5	245,7 288,8	254,3 298,6	—3,4 —3,3	0,0219	0,0218
1	426,2 501,0	457,2 531,9	—6,4 —5,8	0,0216	0,0209

$3\,FeSO_4 + 1\,K_2SO_4$

0,5	192,6 226,0	199,5 234,4	—4,4 —3,2	0,0222	0,0218
1	327,4 383,7	349,4 407,7	—6,3 —5,9	0,0215	0,0213

$1\,FeSO_4 + 3\,K_2SO_4$

m	$10^3 k$ bei 18^0 und 26^0 C	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	303,8 356,2	309,2 363,0	—1,8 —1,9	0,0216	0,0218
1	541,9 635,4	564,8 656,1	—4,1 —3,2	0,0214	0,0204

$NiSO_4 + K_2SO_4$

0,5	246,4 290,5	256,2 301,6	—3,8 —3,7	0,0224	0,0225
1	424,4 501,5	455,6 533,4	—6,8 —6,0	0,0227	0,0214

$NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4$

0,5	241,9 285,5	248,9 293,4	—2,8 —2,7	0,0225	0,0226
1	416,7 491,6	440,7 516,5	—5,4 —4,8	0,0225	0,0219

14. Diskussion der Resultate.

Vor Allem fällt bei den Doppelsalzen und denjenigen Gemischen, in welchen sich Doppelsalze bilden können, der Umstand auf, dass das Leitungsvermögen ziemlich vom arithmetischen Mittel abweicht. Von unscheinbarem Anfange ausgehend, steigt bei höherer Concentration die Depression auf 11% bis fast 12%. Zwar war auch das Leitungsvermögen der Gemische nicht genau das arithmetische Mittel, aber die Abweichung hielt sich selbst bei hoher Concentration in bescheidenen Grenzen. (Man sehe § 11.) Hierin liegt eben der charakteristische Unterschied zwischen Gemischen und Doppelsalzen, sogar solchen Doppelsalzen, die man, wie die oben behandelten,

für gänzlich dissociirt hält. Noch eklatanter wird dieses Verhalten bei solchen Doppelsalzen, die völlig oder zum grössten Teil in Lösung bestehen, was wir an einem Beispiele zeigen werden.

Dieser charakteristische Unterschied kann nur in dem chemischen Verhalten der Stoffe begründet sein, und es liegt die Annahme nahe, dass sich in der Lösung „teilweise" Doppelsalze bilden. Gerade wie auch bei den Gemischen und einfachen Salzen bei höherer Concentration sich Molekülcomplexe bilden können, so kann dies um so mehr von den Doppelsalzen in Lösung vorausgesetzt werden, die an und für sich schon Neigung dazu haben. Durch die Annahme von teilweiser Doppelsalzbildung ist auch die Depression unter das arithmetische Mittel physikalisch leicht erklärt. Freilich muss man noch die Hypothese annehmen, dass die Doppelsalze elektrolytisch sich wie ein Molekül verhalten; dann aber würde die Lösung schon deswegen schlechter leiten, weil sich weniger elektrochemische Moleküle in derselben befinden, wozu noch wahrscheinlich eine geringere Beweglichkeit des Doppelsalzmoleküles kommen dürfte. Umgekehrt kann auch der Umstand, dass bei all unseren Gemischen und Doppelsalzen ohne Ausnahme eine Depression unter das arithmetische Mittel statt fand, als Grund für die Einführung obengenannter Hypothese gelten.

Dass aber die Bildung des Doppelsalzes nur eine teilweise und nicht eine vollständige sein kann, lässt sich daraus schliessen, dass die Depression mit der Molekülzahl veränderlich, ihr im Allgemeinen „proportional" ist. Ferner müsste man auch bei vollständiger Doppelsalzbildung eine noch viel grössere Depression erwarten. Dies sieht man ganz deutlich bei dem Doppelsalz CdJ + 2 KJ. Dieses Doppelsalz ist nach *Hittorf* bei höherer

Concentration gar nicht zersetzt. Bei fortschreitender Verdünnung aber zerfällt es immer mehr und mehr in seine Bestandteile. Dieses Doppelsalz hat nun *Grotrian*[1]) in seiner Schrift „das elektrische Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässerigen Lösungen“ untersucht.

Es sollen nun seine Zahlen zu einer ähnlichen Tabelle wie früher zusammengestellt werden, wobei für das Leitungsvermögen des CdJ_2 die Zahlen von *Grotrian*, für JK die Zahlen von *Kohlrausch* benützt werden. Da *Grotrian* bei der Berechnung der Molekülzahlen das Doppelsalz für ein Molekül ansieht, so müssen seine Molekülzahlen m verdoppelt werden, um mit unsern Verhältnissen verglichen werden zu können.

$^1/_2\,K_2CdJ_4$

m	$10^8 k_{18}$	Mittel	Abweichung in %
0,5	228	291	—21,6
1	415	559	—25,9
2	758	1059	—28,4
3	1070	1484	—27,9
4	1341	1830[2])	—26,7

Man sieht aus diesen Zahlen, dass bei einem Doppelsalze, das sich unzersetzt löst, respective sich schon in der Lösung bildet, eine ganz bedeutend stärkere Depression unter das arithmetische Mittel beobachtet wird. Es kann daher bei unseren Doppelsalzen nur von einer geringen Bildung derselben die Rede sein. Bei dem

[1]) Wied. Ann. XVIII. p. 177. 1883.

[2]) Diese Zahl ist näherungsweise interpolirt.

K_2CdJ_4 sehen wir, dass bei höherer Concentration die Depression ungefähr constant ist und dann bei weiterer Verdünnung abnimmt. Dies lässt sich dahin deuten, dass dieses Doppelsalz bis zu einem gewissen Grad der Verdünnung vollständig als solches besteht und erst bei weiterer Verdünnung mehr und mehr zerfällt. In ganz verdünnten Lösungen wird daher vollkommene Dissociation eintreten. In der Tat berechnet auch *Grotrian* das molekulare Leitungsvermögen des K_2CdJ_4 nahezu als die Summe der molekularen Leitungsfähigkeiten von KJ und $^1/_2$ CdJ_2.

Dasselbe ist auch der Fall für die Alaune, was *Freund*[1]) aus den Bestimmungen von *Svenson*[2]) über die Alaune berechnet. Aus *Svenson's* Versuchen: „Ueber die elektrische Leitungsfähigkeit bei einigen Elektrolyten" ersieht man, dass auch die Alaune bedeutend schlechter leiten, als wie man aus den einzelnen Salzen berechnet. Zur Aufstellung analoger Tabellen sind die Angaben von *Svenson* nicht geeignet; denn für die Alaune und ihre Componenten sind keine gemeinsamen Procentzahlen angegeben. Auch fehlen die specifischen Gewichte, so dass auch nicht die Molekülzahlen bestimmt werden konnten.

15. Die Leitungsfähigkeiten bei höherer Temperatur.

Wie die Leitungsfähigkeiten bei 18^0 C. so wurden auch die für 26^0 C. mit dem arithmetischen Mittel verglichen. Für weitaus die meisten Zahlen fand sich, dass die Depression etwas kleiner oder gleich ist der für

---

[1]) „Ueber einige galvanische Eigenschaften wässeriger Metallsalzlösungen." Wied. Ann. VII. p. 64. 1879.

[2]) Wied. Ann. Beiblätter 2. p. 46. 1878.

18° C. Doch sind auch einige Zahlen da, wo die Depression grösser ist. Allein da es sich in beiden Fällen nur um sehr geringe Unterschiede handelt, so wäre es mehr wie gewagt, einen Schluss daraus ziehen zu wollen. Es wurde daher in einem Falle bei der dreimolekülhaltigen Lösung von Eisen-Ammoniumsulfat das Leitungsvermögen bei einer höheren Temperatur bei 40° C. untersucht[1]), und da fand sich nun wirklich die Depression nur 9,5%, während sie bei 18° C. 11% betrug. Es scheint daher nicht ungerechtfertigt, zu glauben, dass die Zufuhr von Wärme die Dissociation vermehre. Es ist dies auch aus mechanischen Gründen sehr plausibel. Denn durch die Zufuhr von Wärme wird die lebendige Kraft der Moleküle erhöht, so dass dieselben bei den Doppelsalzen grössere Amplituden erreichen wie vorher. Sind nun diese Moleküle in ihrer äussersten Lage angekommen, und ist daher ihre Anziehungskraft mehr geschwächt als sonst, so wird es öfter und leichter vorkommen, dass die umgebenden Moleküle durch ihre Anziehungskraft die Entfernung vollends so weit vergrössern, dass vollständige Trennung eintritt. Das ist eben der Zustand der Dissociation.

Was die Temperaturcoefficienten betrifft, so schwanken sie um das arithmetische Mittel herum, ohne dass ein allgemeines Gesetz ersichtlich wäre. Dieselben sind eine verwickeltere Funktion als das Leitungsvermögen. Ist z. B. das Leitungsvermögen eines Gemisches bei 18° und 26° C. genau das arithmetische Mittel aus denen seiner Componenten, so ist es der Temperaturcoefficient

---

[1]) Man vergleiche die folgenden Ausführungen mit dem Aufsatz von *Clausius*: „Ueber Elektricitätsleitung in Elektrolyten." Pogg. Ann. CI. p. 338. 1857.

im Allgemeinen nicht. Nur dann wird es der Fall sein, wenn entweder die Leitungsfähigkeiten oder die Temperaturcoefficienten einander ziemlich gleich sind. Es sollen daher keine weiteren Erörterungen daran geknüpft werden.

16. Gemische von Doppelsalzen und einfachen Salzen.

Unter den Tabellen für Doppelsalze wurden einige Gemische aufgeführt, in denen die Körper nicht nach äquivalenten Verhältnissen gemischt sind, und daher auch als Gemische aus Doppelsalzen und einfachen Salzen angesehen werden können. Sind nun unsere Voraussetzungen richtig, so dürfen die Leitungsfähigkeiten dieser Gemische nicht viel vom arithmetischen Mittel abweichen, wenn man die Leitungsfähigkeiten des Doppelsalzes einführt. Unter dieser Annahme entstehen die folgenden, den früheren analogen Tabellen.

$[MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4] + 2MgSO_4$

m	$10^8 k$ b. 18° u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	347,3 409,8	351,6 414,9	—1,2 —1,2	0,0225	0,0225
1,5	456,6 540,4	465,4 547,7	—1,9 —1,3	0,0227	0,0224
2	541,7 640,3	555,7 659,7	—2,5 —2,9	0,0228	0,0228
2,5	602,2 712,9	623,7 734,4	—3,4 —2,9	0,0230	0,0229

$[MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4] + 2(NH_4)_2SO_4$

m	10^8k b. 18° u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	526,4 616,0	531,2 622,0	—0,9 —0,9	0,0213	0,9215
1,5	723,3 845,6	732,0 854,5	—1,2 —1,0	0,0211	0,0210
2	898,2 1047,5	912,1 1062,4	—1,5 —1,4	0,0208	0,0208
2,5	1045,5 1221,1	1067,0 1240,0	—2,0 —1,3	0,0209	0,0204

$[FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4] + 2(NH_4)_2SO_4$

0,5	296,9 348,1	297,8 349,1	—0,3 —0,3	0,0216	0,0214
1	522,1 610,8	526,4 614,5	—0,8 —0,6	0,0212	0,0210
2	880,6 1026,2	895,4 1042,6	—1,7 —1,6	0,0207	0,0207
3	1172,3 1361,7	1199,4 1392,1	—2,3 —2,2	0,0202	0,0203

$[FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4] + 2FeSO_4$

0,5	192,3 225,8	193,5 227,5	—0,6 —0,7	0,0217	0,0219
1	324,7 381,3	330,2 386,8	—1,7 —1,4	0,0218	0,0216
2	508,1 597,0	521,8 612,3	—2,6 —2,5	0,0219	0,0219
3	623,2 739,2	651,6 765,1	—4,4 —3,4	0,0233	0,0228

$[MgSO_4 + K_2SO_4] + 2MgSO_4$

m	$10^8 k$ b. 18° u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	210,7 247,9	212,1 250,4	—0,7 —1,0	0,0221	0,0225
1	355,8 419,4	360,4 424,6	—1,3 —1,2	0,0224	0,0223

$[MgSO_4 + K_2SO_4] + 2K_2SO_4$

0,5	312,3 366,8	314,0 369,8	—0,5 —0,8	0,0218	0,0220
1	557,6 652,1	562,1 658,1	—0,8 —0,9	0,0212	0,0213

$[FeSO_4 + K_2SO_4] + 2K_2SO_4$

0,5	303,8 356,2	304,9 358,1	—0,4 —0,5	0,0216	0,0218
1	541,9 635,4	549,7 640,6	—1,4 —0,8	0,0214	0,0205

$[FeSO_4 + K_2SO_4] + 2FeSO_4$

0,5	192,6 226,0	195,1 229,2	—1,3 —1,4	0,0222	0,0219
1	327,4 383,7	334,2 392,3	—2,0 —2,2	0,0215	0,0217

Wie man sieht, sind die Zahlen mit Ausnahme eines einzigen Falles nicht zu sehr vom arithmetischen Mittel abweichend, und man kann unsere Annahme für bestätigt halten. Aber auch hier sind alle Abweichungen negativ. Doch liegt auch nichts im Wege, anzunehmen, dass sich das Doppelsalz etwas leichter bilden kann, wenn das Molekül des einen Salzes von mehreren des andern umgeben ist. Wenigstens hat es fast den Anschein, dass

sich dann etwas mehr Doppelsalz bildet, wenn das Salz mit zweiwertiger Basis im Ueberschuss vorhanden ist. Aehnlich bildet sich z. B. bei dem Gemisch $KNO_3 + H_2SO_4$ um so mehr K_2SO_4, je mehr H_2SO_4 im Ueberschuss zur Wirkung kommen kann[1]).

17. Schlusszusammenstellung.

Aus der vorliegenden Arbeit dürfte Folgendes hervorgehen:

1. Sind in einer Lösung zwei Salze vorhanden, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft entweder zersetzen mögen oder nicht, so ist die Leitungsfähigkeit des Gemisches in verdünnteren Lösungen nahezu das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Salze, deren Existenz in der Lösung am wahrscheinlichsten ist.

2. Umgekehrt lässt sich aus der Leitungsfähigkeit des Gemisches auf die zwei Salze schliessen, die sich hauptsächlich in der Lösung befinden.

3. Das Leitungsvermögen der untersuchten Doppelsalze ist in verdünnten Lösungen merklich das arithmetische Mittel, aber immer noch etwas kleiner, in concentriteren kleiner als dasselbe. Die Depression in ungefähr der Molekülzahl proportional.

4. Die Doppelsalze sind in verdünnten Lösungen vollkommen, in concentrirten mehr oder weniger zersetzt. Jedenfalls steigt die Zersetzung mit der Verdünnung.

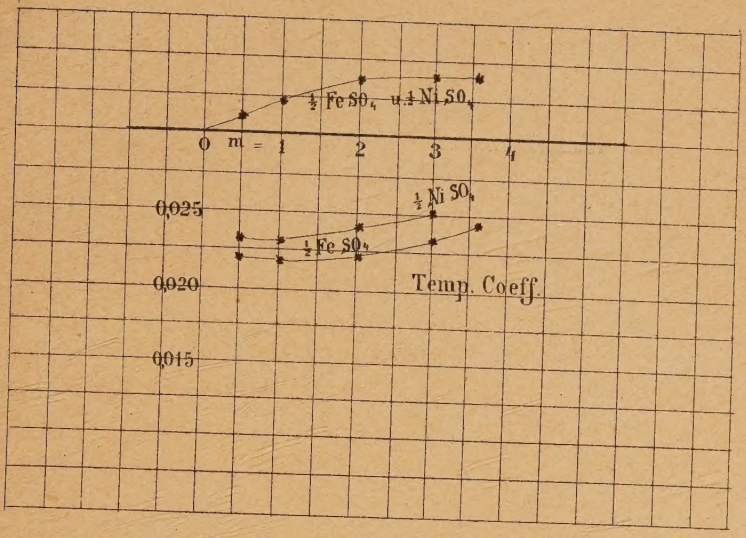
5. Zufuhr von Wärme begünstigt die Dissociation.

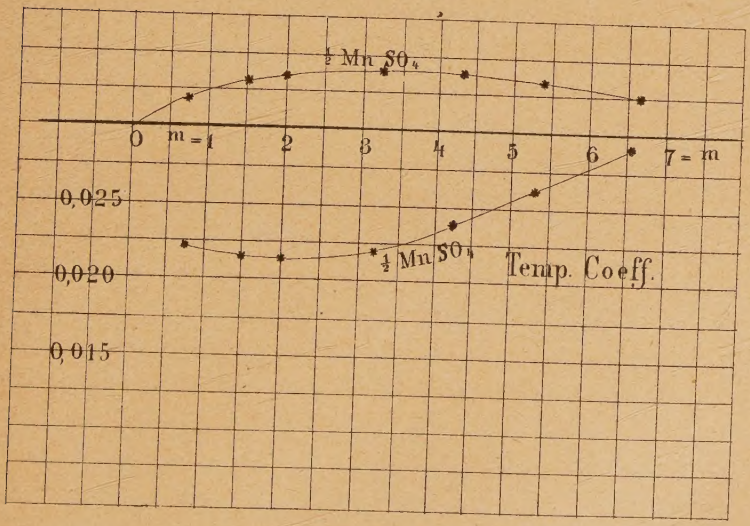
---

[1]) Man vergleiche *Lothar Meyer*: „Die modernen Theorien der Chemie.“ 4. Aufl. p. 480. 1883.

Es verbleibt mir nun noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *Kohlrausch* meinen innigsten Dank zu sagen für seinen freundlichen Rat vor und während meiner Arbeit und für sein wohlwollendes Entgegenkommen, mit dem er mir die Einrichtungen des physikalischen Institutes zur Verfügung stellte.

Würzburg, phys. Laboratorium 1885.


½ Fe SO4 u. ½ Ni SO4
0 m = 1 2 3 4
½ Ni SO4
½ Fe SO4
0,025
0,020
0,015
Temp. Coeff.


½ Mn SO4
0 m = 1 2 3 4 5 6 7 = m
0,025
0,020
0,015
½ Mn SO4
Temp. Coeff.